

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU ⁽¹¹⁾ 2 461 665 ⁽¹³⁾ C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК
[C23C 14/48 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.08.2016)

(21)(22) Заявка: [2011134178/02](#), 12.08.2011(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.08.2011

(45) Опубликовано: [20.09.2012](#) Бюл. № 26(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2052538 А, 20.01.1996. US
20100107980 А1, 06.05.2010. GB 2450933 А,
14.01.2009. US 20090068450 А1, 12.03.2009.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Кортов Всеволод Семёнович (RU),
Зацепин Дмитрий Анатольевич (RU),
Зацепин Анатолий Фёдорович (RU),
Гаврилов Николай Васильевич (RU),
Курмаев Эрнст Загидович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С
ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИЕЙ АТОМОВ ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана и может быть использовано при создании оптоэлектронных и светоизлучающих устройств. Способ получения легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана включает имплантацию ионов титана в кварцевое стекло в импульсном режиме с дозой облучения $(1 \div 9) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии ионов титана $25 \div 35 \text{ кэВ}$, импульсной плотности ионного тока $0,2 \div 10 \text{ мА/см}^2$ и температуре кварцевого стекла $250 \div 300^\circ\text{C}$ в изотермическом режиме. Упрощается процесс легирования титаном кварцевого стекла для создания на его основе компонентов функциональных микро- и

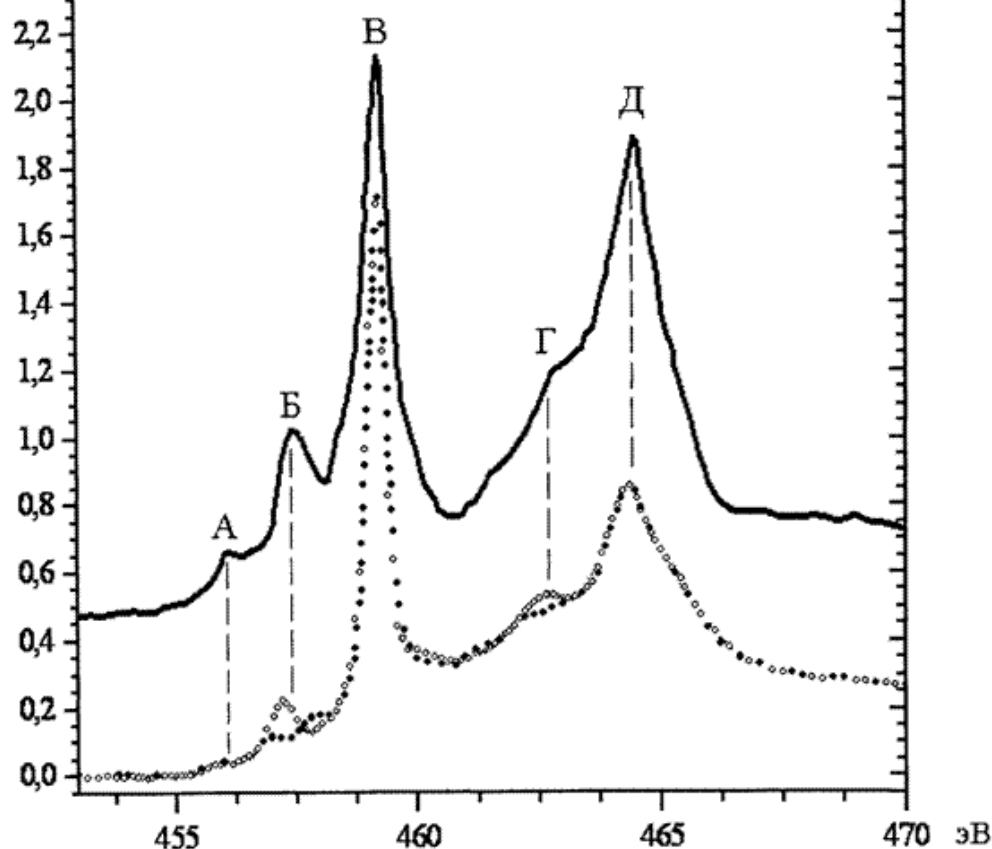
усл.ед. ————— синтетический фресноит, содержащий Ti^{4+}

с тетраэдрической координацией

кварцевое стекло, имплантированное ионами титана:

..... доза облучения $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$

..... доза облучения $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$



Изобретение относится к способам получения легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана, которое может быть использовано при создании компонентов микро- (нано-) и оптоэлектронных устройств.

Известно [Р.Я.Ходаковская. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. Химия, 1978, стр.5], что внедрение ионов титана в аморфную структуру кварцевого стекла (SiO_2) оказывает значительное влияние на такие физические свойства стекла, как, например, модуль упругости, коэффициент теплового расширения, люминесценция, оптическое поглощение, пропускание и преломление, электросопротивление. Поэтому легирование титаном применяется при химическом синтезе (варке) стекол, используемых в оптике, химической промышленности, при высокотемпературных технологиях, в радиоэлектронике. Известно также [Р.Я. Ходаковская. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. Стр.14], что в подавляющем большинстве кристаллических кислородных соединений титан имеет октаэдрическую координацию. Тетраэдрическая координация атомов титана Ti^{4+} обнаружена, например, в кислородном соединении титана с барием Ba_2TiO_4 [Bland E. Acta Crystallograph, 1961, v.14, p.875-881].

В оптоэлектронике используется кварцевое стекло с предъявлением к нему высоких требований по стабильности характеристик. Это актуализирует создание способов получения кварцевых стекол с тетраэдрической координацией внедренных атомов титана.

К настоящему моменту известен способ получения кремнийсодержащего материала в виде фресноита с тетраэдрической координацией атомов титана [A.M.Coats. N.Hirose, J.Maar, A.R.West. Tetrahedral Ti^{4+} in the Solid Solution $Ba_2Ti_{1+x}Si_{2-x}O_8$ ($0 \leq x \leq 0.14$) J. Solid-State Chem. 126, 105 (1996)]. Способ заключается в растирании взятых в стехиометрических количествах предварительно высушенных реактивов $BaCO_3$, TiO_2 и SiO_2 в жидком растворе этанола, их последующем

высушивании и отжиге при температуре 1000-1200°C в течение не менее восемнадцати часов в платиновом тигле в электрической муфельной печи. Полученные образцы гранулируются и отжигаются при температуре 1200÷1350°C с периодическим переразмолом. Исследования с использованием рентгеновской дифракции (XRD) и электронного микроанализа (EPMA) показывают присутствие в полученном продукте общей формулы $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.14$) атомов титана с тетраэдрической координацией, при которой четырехвалентные атомы титана Ti^{4+} частично замещают атомы кремния в структуре кристаллов, образуя титаноокислородные тетраэдры.

Способ основан на механической и термической обработке трех реактивов и обеспечивает низкое процентное содержание атомов титана Ti^{4+} с тетраэдрической координацией, результатом способа является кварцевое стекло усложненного химического состава.

Известен также способ получения нанокompозитного люминофора в виде кварцевого стекла, включающего нанокластеры титана, основанный на импульсной имплантации ионов меди и ионов титана в кварцевое стекло [заявка на патент РФ на изобретение №2010137365/20(053172), заявлено 07.09.2010] при дозе облучения $5 \times 10^{15} \div 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и плотности тока пучка 10 мкА/см² с последующей термообработкой люминофора в воздушной атмосфере. В этом способе имплантацию ионов титана осуществляют при энергии ионов в диапазоне 40÷45 кэВ, термообработку производят при температуре 750÷900°C в течение 1÷2 час, после чего осуществляют обработку люминофора излучением ультрафиолетового диапазона с длиной волны 240÷260 нм.

Способ включает ионную имплантацию, термическую обработку и облучение ультрафиолетом, то есть также является многоступенчатым. Тем не менее, финальным результатом способа является улучшение люминесцентных характеристик кварцевого стекла. При осуществлении способа атомы титана включаются в состав стекла с созданием микронеоднородностей, ухудшающих оптико-электронные параметры полученного вещества. В веществе не обеспечивается формирование атомов титана с тетраэдрической координацией.

Наиболее близким к предложенному является способ получения легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана [Journal of Non-Crystalline Solids Volume 202, Issues 1-2, 1 July 1996, Pages 194-197], основанный на имплантации в кварцевое стекло ионов титана Ti^{+} с энергией 50 кэВ в непрерывном режиме с дозой облучения $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$; при температуре кварцевого стекла 670 К в процессе имплантации и последующем отжиге при температуре 1070÷1100 К.

Способ включает ионную имплантацию при повышенной температуре кварцевого стекла (397°C) и термическую обработку при еще более высоких температурах, то есть обладает увеличенной сложностью. Кроме того, применение термообработки не всегда приемлемо при изготовлении легированного кварцевого стекла для создания на его основе функциональных устройств микроэлектроники, оптоэлектроники, нанофотоники, так как при термообработке происходит изменение структуры стекла, а именно частичная кристаллизация структуры и потеря требуемых физико-химических свойств, например оптических свойств (ухудшение коэффициентов поглощения, отражения и пропускания).

Задачей изобретения является упрощение способа, расширение арсенала способов, направленных на изготовление легированного кварцевого стекла для создания на его основе компонентов функциональных микро- и наноустройств.

Для решения поставленной задачи способ получения легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана, основанный на имплантации ионов титана в кварцевое стекло, отличается тем, что имплантацию ионов титана ведут в импульсном режиме с дозой облучения $(1 \div 9) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии ионов титана 25-35 кэВ, импульсной плотности ионного тока 0,2÷10 мА/см² и температуре кварцевого стекла 250÷300°C в изотермическом режиме.

Техническим результатом предложенного способа является упрощение способа и расширение арсенала способов, направленных на изготовление кварцевого стекла для создания на его основе компонентов функциональных микро- и наноустройств.

Предложенный способ включает только одну операцию, осуществляемую на одной установке, - импульсную имплантацию ионов титана в кварцевое стекло, что и определяет его простоту в сравнении со способом-прототипом. Предложенный способ получения кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана расширяет арсенал известных ранее способов. Способ обеспечивает также получение

легированного кварцевого стекла с улучшенными физико-химическими характеристиками.

На чертеже изображены рентгеновские абсорбционные спектры поглощения полученного предложенным способом легированного кварцевого стекла. По вертикальной оси отложено нормированное поглощение в условных единицах (усл. ед.), по горизонтальной оси - энергия фотонов (эВ). Указанные спектры приведены для двух образцов кварцевого стекла (α -SiO₂), имплантированных ионами титана с дозами 5×10^{16} и 1×10^{15} см⁻². Кроме того, в качестве базы сравнения приведен соответствующий спектр синтетического фресноита Ba₂TiSi₂O₈, содержащего атомы титана с тетраэдрической координацией [T.Noche, H.-I. Kleebe, R.Brydson. *Philosoph. Magazine*, A 81, 825 (2001)]. Буквами А, Б, В, Г, Д и вертикальными пунктирными линиями обозначены спектральные полосы, сравнение характера кривых в пределах которых свидетельствует о наличии или отсутствии атомов титана с тетраэдрической координацией в полученных образцах легированного кварцевого стекла. Совпадение во всех указанных полосах форм кривых для фресноита и для образца кварцевого стекла, имплантированного ионами титана с дозой 5×10^{16} см⁻², позволяет сделать вывод о наличии в этом образце атомов титана с тетраэдрической координацией. Несовпадение в полосах Б и Г форм кривых для фресноита и для образца кварцевого стекла, имплантированного ионами титана с дозой 1×10^{15} см⁻², говорит об отсутствии в этом образце атомов титана с тетраэдрической координацией.

В нижеприведенной таблице приведены параметры примеров (1, 2, 3, 5) осуществления предложенного способа получения легированного кварцевого стекла путем имплантации ионов титана в импульсном режиме и параметры примера (4) осуществления способа, существенные признаки которого не соответствуют предложенному способу.

№ примера способа	Доза облучения и плотность тока (см ⁻² ; мА/см ²)	Энергия ионов титана (кэВ)	Температура кварцевого стекла (°С)	Наличие тетраэдрических атомов титана (ДА, НЕТ)
1	5×10^{16} ; 5	30	250	ДА
2	9×10^{16} ; 10	35	300	ДА
3	3×10^{16} ; 3	33	280	ДА
4	1×10^{15} ; 0,2	22	240	НЕТ
5	1×10^{16} ; 0,2	25	250	ДА

Имплантация ионов титана Ti⁺ в кварцевое стекло α -SiO₂ осуществлялась с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме (длительность импульсов 400 мкс, частота повторения 25 Гц), при выбранных значениях дозы облучения, импульсной плотности тока и энергии ионов. Изотермический режим, то есть поддержание требуемой температуры кварцевого стекла, обеспечивается использованием термостата. Следует отметить, что параметры длительности импульсов и частоты повторения импульсов, как и общая длительность имплантации, не являются определяющими для образования в кварцевом стекле атомов титана с тетраэдрической координацией. Указанные параметры выбираются из условия обеспечения заданной дозы облучения при заданной импульсной плотности ионного тока.

Образцы легированного кварцевого стекла имеют квадратную форму площадью 1 см², толщину 3 мм, поверхность оптического качества. Характеристический размер структурной единицы импульсно-имплантированного ионами титана кварцевого стекла, а именно титанокислородного тетраэдра, составляет 10÷12 Å (примерно 1 нм).

Ниже описаны пронумерованные согласно таблице примеры 1, 2, 3 и 5 осуществления предложенного способа получения легированного кварцевого стекла путем имплантации ионов титана в импульсном режиме, а также пример 4 осуществления способа, существенные признаки которого не соответствуют предложенному способу.

Пример 1

Имплантацию ионов титана Ti⁺ в кварцевое стекло α -SiO₂ ведут с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 400 мкс и частотой их повторения 25 Гц, при дозе облучения 5×10^{16} см⁻² и энергии ионов титана 30 кэВ, при импульсной плотности ионного тока 5 мА/см² и при температуре кварцевого стекла 250°С, поддерживаемой изотермическим режимом.

В результате осуществления способа по примеру 1 получено кварцевое стекло, включающее атомы титана с тетраэдрической координацией, образующие титано-

кислородные тетраэдры. Абсорбционный спектр поглощения полученного описанным способом кварцевого стекла, приведенный на фигуре (доза облучения $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), полностью соответствует приведенному на этой же фигуре абсорбционному спектру поглощения фресноита, также включающего атомы титана с тетраэдрической координацией.

Пример 2

Имплантацию ионов титана в кварцевое стекло производят с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме с длительностью импульсов 400 мкс и частотой их повторения 25 Гц, при дозе облучения $9 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергии ионов титана 35 кэВ, при импульсной плотности ионного тока 10 мА/см^2 и при температуре кварцевого стекла 300°C , обеспечиваемой изотермическим режимом.

В результате осуществления способа по примеру 2 получено кварцевое стекло, включающее атомы титана с тетраэдрической координацией.

Пример 3

Имплантацию ионов титана Ti^+ в кварцевое стекло $\alpha\text{-SiO}_2$ осуществляют с использованием ионного источника в импульсном режиме с длительностью импульсов 400 мкс и частотой их повторения 25 Гц, при дозе облучения $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и энергии ионов титана 33 кэВ, при импульсной плотности ионного тока 3 мА/см^2 и при температуре кварцевого стекла 280°C в изотермическом режиме. Результатом осуществления этого примера способа является кварцевое стекло, включающее атомы титана с тетраэдрической координацией.

Пример 4

Имплантацию ионов титана Ti^+ в кварцевое стекло $\alpha\text{-SiO}_2$ производят с помощью импульсного ионного источника (длительность импульсов 400 мкс, частота повторения импульсов 25 Гц) при дозе облучения $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и энергии ионов титана 22 кэВ, при импульсной плотности ионного тока $0,2 \text{ мА/см}^2$ и при температуре кварцевого стекла 240°C (изотермический режим).

В результате осуществления такого примера способа полученное кварцевое стекло не содержит атомов титана с тетраэдрической координацией. Об этом свидетельствует наблюдаемое на фигуре несовпадение в полосах Б и Г форм кривых для фресноита и для образца кварцевого стекла (доза облучения $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

Пример 5

Имплантацию ионов титана Ti^+ в кварцевое стекло $\alpha\text{-SiO}_2$ осуществляют с помощью ионного источника, работающего в импульсном режиме (длительность импульсов 400 мкс частотой их повторения 25 Гц), при дозе облучения $1 \times 10^{16} \text{ см}^2$ и энергии ионов титана 25 кэВ, при импульсной плотности ионного тока $0,2 \text{ мА/см}^2$ и при температуре кварцевого стекла 250°C , обеспечиваемой изотермическим режимом. Результатом применения этого способа является кварцевое стекло, включающее атомы титана с тетраэдрической координацией.

Формула изобретения

Способ получения легированного кварцевого стекла с тетраэдрической координацией атомов титана, включающий имплантацию ионов титана в кварцевое стекло, отличающийся тем, что имплантацию ионов титана ведут в импульсном режиме с дозой облучения $(1 \div 9) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при энергии ионов титана $25 \div 35 \text{ кэВ}$, импульсной плотности ионного тока $0,2 \div 10 \text{ мА/см}^2$ и температуре кварцевого стекла $250 \div 300^\circ\text{C}$ в изотермическом режиме.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **13.08.2013**

Дата публикации: [10.07.2014](#)

